

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-276109  
 (43)Date of publication of application : 30.09.2003

(51)Int.Cl. B32B 9/00  
 C23C 16/42  
 G02B 1/10  
 G02B 1/11

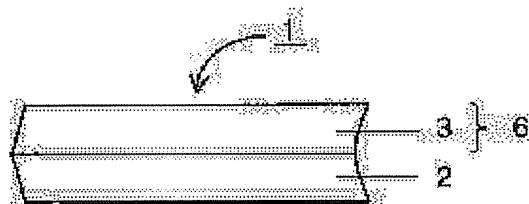
(21)Application number : 2002-084996 (71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD  
 (22)Date of filing : 26.03.2002 (72)Inventor : SAKAKURA OSAMU

**(54) MANUFACTURING METHOD FOR TRANSPARENT LAMINATED FILM, TRANSPARENT LAMINATED FILM, AND ANTIREFLECTION FILM**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a manufacturing method for a transparent laminated film preventing the pulverization of a silicon oxide layer when the silicon oxide layer is formed on a substrate material comprising a plastic film by a plasma CVD method to form a uniform silicone oxide thin film having a stable refractive index, and the transparent laminated film.

**SOLUTION:** When the transparent laminated film 1 is manufactured by forming the transparent oxide thin film 3 on the substrate material 2 comprising the plastic film by the plasma CVD method, inert gas is introduced into a reaction chamber in the plasma CVD method and, if an average free process ( $\lambda = kT/\pi pd^2\sqrt{2}$ ) of gas molecules of the whole of gas mixed with a raw material gas is set to a condition of 0.7–5 cm, the uniformity of the mixed gas in the reaction of the raw material gas and oxygen gas is enhanced by the inert gas and, as a result, discharge voltage is stabilized and the pulverization of the oxide thin film can be prevented.





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラスティックフィルムからなる基材上に、透明な酸化物薄膜をプラズマCVD法により形成する透明積層フィルムの製造方法において、プラズマCVD法における反応室に不活性ガスを導入し、原料ガスと混合されたガス全体の気体分子の平均自由行程 ( $\lambda = kT/\pi p d^2 \sqrt{2}$ ) が0.7cm以上5cm以下の条件下にて、酸化物薄膜を基材上に設けて、酸化物薄膜の屈折率を1.4～1.55 (波長 $\lambda = 550\text{nm}$ )、表面粗さRaを3nm以上、30nm以下にすることを特徴とする透明積層フィルムの製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載透明積層フィルムの製造方法により、プラスティックフィルム基材上に、透明な酸化物薄膜を設けたことを特徴とする透明積層フィルム。

【請求項3】 基材上に屈折率が1.55～1.8 (波長 $\lambda = 550\text{nm}$ ) 且つ膜厚が10～200nmである酸化シリコン層、屈折率が1.8以上 (波長 $\lambda = 550\text{nm}$ ) である高屈折率層、請求項2に記載する酸化物薄膜をこの順に積層したことを特徴とする透明積層フィルム。

【請求項4】 基材上に、高屈折率層、屈折率が1.4～1.55 (波長 $\lambda = 550\text{nm}$ ) 且つ膜厚が10～200nmである請求項2に記載する酸化物薄膜の順に積層した、或いは基材上に、上記高屈折率層、酸化物薄膜、高屈折率層、酸化物薄膜をこの順に積層したことを特徴とする透明積層フィルム。

【請求項5】 基材と、該基材上に設けた層、すなわち反射防止膜との間にハードコート層が形成されていることを特徴とする請求項2～4のいずれか一つに記載する透明積層フィルム。

【請求項6】 前記透明積層フィルムの反射防止膜の最表面に防汚層が形成されていることを特徴とする請求項1～5のいずれか一つに記載する透明積層フィルム。

【請求項7】 前記基材が一軸または二軸延伸ポリエチルフィルム、或いはトリアセチルセルロースフィルムであることを特徴とする請求項1～6のいずれか一つに記載する透明積層フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラスティックフィルムからなる基材上に、酸化シリコン層をプラズマCVD法により形成する透明積層フィルムの製造方法とその製造方法により得られる透明積層フィルムに関するもので、特に基材上に反射防止膜を設けた反射防止フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、CRTなどのコンピューター、ワープロ、テレビ、表示板等に使用される各種ディスプレイや、計器等の表

示体、バックミラー、ゴーグル、窓ガラスなどには、ガラスやプラスチックなどの透明な基板が使用されている。そして、それらの透明な基板を通して、文字や図形その他の情報を読み取るため、透明な基板の表面で光が反射すると、それらの情報が読み取り難くなるという欠点がある。

【0003】それに対して、現在は、上記欠点を解決するために、基材と、ハードコート層と、互いに、屈折率の異なる複数の薄層を積層することにより形成される積層体から成る反射防止フィルムを用い、該反射防止フィルムを前記透明な基板表面に貼ることにより、光の反射を防止することが行なわれている。その反射防止フィルムの代表的な構成は、透明基材フィルム上に、帯電防止等のために酸化インジウム錫 (錫をドープしたIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で、ITOと呼ばれる) 等の透明導電性薄膜を積層し、さらにその上に反射防止のために透明導電性薄膜よりも屈折率の低い、低屈折率薄膜、例えばSiO<sub>2</sub>の薄膜を形成したものが挙げられる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】プラスティックフィルム上に、酸化シリコン層 (シリカ層) を薄膜で形成する場合、プラズマCVD法により形成することにより、スパッタリング法等に比べれば、膜形成の速度を飛躍的に向上できるようになってきて、生産性が高まってきた。しかしながら、上記のプラズマCVD法では、反応室において、基材上に酸化シリコン層を形成する際に、原料ガス (ケイ素化合物) と酸素が結合して、酸化シリコン薄膜が微粒子化してしまい、そのため均一な薄膜が得られなく、屈折率も安定しないという問題がある。

【0005】したがって、本発明は、上記の課題を解決すべく、プラスティックフィルムからなる基材上に、酸化シリコン層をプラズマCVD法により形成する際に、酸化シリコン層の微粒子化を防止して、均一であり、安定した屈折率を有する酸化シリコン薄膜を形成できる透明積層フィルムの製造方法とそれにより得られる透明積層フィルムを提供することを目的としたものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の透明積層フィルムの製造方法は、上記の課題を解決するために、請求項1において、プラスティックフィルムからなる基材上に、透明な酸化物薄膜をプラズマCVD法により形成する透明積層フィルムの製造方法において、プラズマCVD法における反応室に不活性ガスを導入し、原料ガスと混合されたガス全体の気体分子の平均自由行程 ( $\lambda = kT/\pi p d^2 \sqrt{2}$ ) が0.7cm以上5cm以下の条件下にて、酸化物薄膜を基材上に設けて、酸化物薄膜の屈折率を1.4～1.55 (波長 $\lambda = 550\text{nm}$ )、表面粗さRaを3nm以上、30nm以下にすることを特徴とする。また、請求項2として、本発明の透明積層フィルムは、請求項1に記載透明積層フィルムの製造方法によ

り、プラスティックフィルム基材上に、透明な酸化物薄膜を設けたことを特徴とする。

【0007】請求項3として、基材上に屈折率が1.5～1.8（波長 $\lambda = 550\text{ nm}$ ）且つ膜厚が10～200nmである酸化シリコン層、屈折率が1.8以上（波長 $\lambda = 550\text{ nm}$ ）である高屈折率層、請求項2に記載する酸化物薄膜をこの順に積層したことを特徴とする。また請求項4として、基材上に、高屈折率層、屈折率が1.4～1.55（波長 $\lambda = 550\text{ nm}$ ）且つ膜厚が10～200nmである請求項2に記載する酸化物薄膜の順に積層した、或いは基材上に、上記高屈折率層、酸化物薄膜、高屈折率層、酸化物薄膜をこの順に積層したことを特徴とする。

【0008】請求項5として、前記請求項2～4のいずれか一つに記載する基材と、該基材上に設けた層、すなわち反射防止膜との間にハードコート層が形成されていることを特徴とする。請求項6として、前記請求項1～5のいずれか一つに記載する透明積層フィルムの反射防止膜の最表面に防汚層が形成されていることを特徴とする。さらに、請求項7として、前記請求項1～6のいずれか一つに記載する基材が一軸または二軸延伸ポリエチルフィルム、或いはトリアセチルセルロースフィルムであることを特徴とする。

【0009】上記の製造方法により得られる透明積層フィルムは、プラスティックフィルムからなる基材上に、透明な酸化物薄膜をプラズマCVD法により形成する際に、プラズマCVD法における反応室に不活性ガスを導入し、原料ガスと混合されたガス全体の気体分子の平均自由行程（ $\lambda = kT/\pi p d^2/2$ ）が0.7cm以上5cm以下の条件にすれば、不活性ガスが原料ガスと酸素ガスとの反応における混合ガスの均一性を向上させ、結果として放電電圧を安定させ、酸化物薄膜の微粒子化を防止することができる。これにより、基材上に均一であり、安定した低屈折率を有する酸化物薄膜を形成でき、高屈折率層と積層させて、外光反射を十分に低減した反射防止機能を備えた透明積層フィルム、つまり反射防止フィルムを安定した品質を維持して、製造することができる。

【0010】  
【発明の実施の形態】以下、本発明について、詳細に説明する。図1は、本発明の透明積層フィルム1である一つの実施形態を示し、プラスティックフィルムからなる基材2上に、屈折率が1.4～1.55（波長 $\lambda = 550\text{ nm}$ ）、表面粗さRaが3nm以上、30nm以下である透明な酸化物薄膜3を設けたものである。この酸化物薄膜3は低屈折率層である。また図2は本発明の透明積層フィルム1である他の実施形態を示し、プラスティックフィルムからなる基材2上に、屈折率が1.55～1.8（波長 $\lambda = 550\text{ nm}$ ）且つ膜厚が10～200nmである酸化シリコン層4、屈折率が1.8以上（波

長 $\lambda = 550\text{ nm}$ ）である高屈折率層5、屈折率が1.4～1.55（波長 $\lambda = 550\text{ nm}$ ）、表面粗さRaが3nm以上、30nm以下である酸化物薄膜3をこの順に積層したものである。上記の酸化シリコン層4は中屈折率層である。図1では、基材2上に、酸化物薄膜3のみの透明積層膜6が形成されているが、図2では基材2上に、酸化シリコン層4、高屈折率層5、酸化物薄膜3からなる透明積層膜6が設けられている。

【0011】上記の低屈折率層、中屈折率層、高屈折率層は、透明積層フィルムを構成する薄膜において、その屈折率を相対的に比べた場合の違いから区別して名づけたものである。本発明では、低屈折率層は、比較的屈折率が低い層であり、1.55nm未満の屈折率を有する。また、高屈折率層は比較的が高い層で、1.8以上の屈折率をもつ。中屈折率層は、低屈折率層と高屈折率層の中間の屈折率を有するもので、1.55以上1.8未満の屈折率を有するものである。但し、本発明の屈折率は全て550nmの波長光で測定したものである。また、図3は本発明の透明積層フィルム1である他の実施形態を示し、プラスティックフィルムからなる基材2上に、高屈折率層5、屈折率が1.4～1.55（波長 $\lambda = 550\text{ nm}$ ）且つ膜厚が10～200nmである酸化物薄膜3の順に積層したもので、基材2上に、高屈折率層5、酸化物薄膜3からなる透明積層膜（反射防止膜）6が設けられている。

【0012】図4は、本発明の透明積層フィルム1である他の実施形態を示し、プラスティックフィルムからなる基材2上に、高屈折率層5、酸化物薄膜3、高屈折率層5、酸化物薄膜3を積層したもので、高屈折率層5と酸化物薄膜3の単位を2回繰り返して形成したものである。この場合、基材2上に、高屈折率層5、酸化物薄膜3、高屈折率層5、酸化物薄膜3の4層からなる透明積層膜（反射防止膜）6が設けられている。

【0013】図5は本発明の透明積層フィルム1である他の実施形態を示し、プラスティックフィルムからなる基材2上に、ハードコート層7、高屈折率層5、酸化物薄膜3を順次形成した構成で、言い換えれば、基材2上に、ハードコート層7を介して、高屈折率層5と酸化物薄膜3からなる反射防止膜6を設けた透明積層フィルム40である。図6は本発明の透明積層フィルム1である他の実施形態を示し、プラスティックフィルムからなる基材2上に、酸化シリコン層4、高屈折率層5、酸化物薄膜3、防汚層8を順次形成したもので、基材2上に、酸化シリコン層4、高屈折率層5、酸化物薄膜3からなる反射防止膜6と防汚層8を順次設けたものである。

【0014】まず、本発明の透明積層フィルムを構成する各層について、説明する。

（基材）本発明の透明積層フィルムの基材2は、プラスティックフィルムが用いられ、透明性が必要であるが、例えば、トリアセチルセルロースフィルム、ジアセチル

セルロースフィルム、アセテートブチレートセルロースフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリアクリル系フィルム、ポリウレタン系フィルム、ポリエスチルフィルム、ポリカーボネイトフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルフィルム、トリメチルベンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、アクリロニトリルフィルム、メタクリロニトリルフィルム等が挙げられる。さらには、無色透明のフィルムがより好ましく使用できる。中でも、一軸または二軸延伸ポリエスチルフィルムが透明性、耐熱性に優れ、好適に用いられ、光学異方性のない点でトリアセチルセルロースも好適に用いられる。プラスティックフィルムの厚みは、通常は6  $\mu\text{m}$ ～188  $\mu\text{m}$ 程度のものが好適に用いられる。

【0015】(酸化物薄膜) 本発明の透明積層フィルムは、プラスティックフィルムからなる基材上に、プラズマCVD法により透明な酸化物薄膜3を設けていて、この酸化物薄膜は、その屈折率が1.4～1.55(波長 $\lambda = 550\text{ nm}$ )、表面粗さRaが3 nm以上、30 nm以下である。したがって、この酸化物薄膜は、低屈折率層であり、プラズマCVD法による膜形成の際に原料ガス(ケイ素化合物)と酸素が結合して、酸化物薄膜が微粒子化しやすい点を抑制して、形成したものである。本発明においてシリカ膜を形成するための原料ガスとしては、シラン、ジシラン、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)、テトラメチルジシロキサン(TMDSO)、メチルトリメトキシシラン(MTMOS)、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロビルシラン、フェニルシラン、テトラメトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、テトラエトキシシラン等のSi系化合物を用いることが可能である。酸化物薄膜の形成方法は、後述するが、酸化物薄膜として利用できるものは、酸化シリコン層、フッ化マグネシウム層、酸フッ化ケイ素層等を挙げることができる。また、酸化物薄膜は必ずしも一層である必要もなく複数の異なった層を積層して全体として、屈折率を1.4～1.55となるような層構成とすることにより当該積層膜を酸化物薄膜とすることも可能である。

【0016】本発明で使用する酸化物薄膜は、以下の理由により、酸化シリコン層を用いることが好ましい。酸化シリコン層は、その屈折率を1.4～1.55とすることが比較的容易であり、プラズマCVD法による条件でも、耐湿性、耐熱性に優れ、屈折率の安定した薄膜を生産性良く、形成できるからである。酸化シリコン層の組成は、単純にSiO<sub>x</sub>である必要はなく、炭素を含有する酸化シリコン層(SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>)であっても良い。このように、酸化シリコン層に炭素を含有させることにより、屈折率を所望の範囲に調整することがさらに容易にできるからである。

【0017】酸化物薄膜の膜厚は10～1000 nm程度であり、10～200 nmの範囲が好ましい。その膜

厚が少なすぎると、屈折率の異なる層と積層させて反射防止効果が発揮できなくなり、また膜厚が多すぎると、層の圧力により基材変形や層剥がれの発生する場合があり好ましくない。通常、本発明の透明積層フィルムを反射防止フィルムとして利用する場合、上記の酸化物薄膜を最上層にして、その酸化物薄膜の屈折率と異なる層と積層させた構成にすることが望ましい。

【0018】(酸化シリコン層) 本発明の透明積層フィルムは、基材上に中屈折率層として、酸化シリコン層4を使用して、高屈折率層や、低屈折率層と組み合わせて、反射防止膜を形成することができる。但し、基材上に、この酸化シリコン層、高屈折率層、低屈折率層の順に積層することが、効率よく光の反射を防止することができ、好ましい。この酸化シリコン層として、不純物の少ない酸化シリコン層、炭素含有酸化シリコン層や、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiN、SiONや、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZnO<sub>2</sub>の微粒子を酸化シリコン層に分散したもの等を挙げることができる。また、酸化シリコン層は必ずしも一層である必要もなく複数の異なった層を積層して全体として、屈折率を1.5～1.8となるような層構成とすることにより当該積層膜を酸化シリコン層とすることも可能である。

【0019】酸化シリコン層の形成方法は、プラズマCVD法、蒸着法、もしくはスパッタリング法等により形成することができ、酸化シリコン層の膜厚は10～1000 nm程度であり、10～200 nmの範囲が好ましい。その膜厚が少なすぎると、屈折率の異なる層と積層させて反射防止効果がほとんど期待できなくなり、また膜厚が多すぎると、層の圧力により基材変形や層剥がれの発生する場合があり好ましくない。本発明で使用する中屈折率層の酸化シリコン層は、屈折率が1.55～1.8(波長 $\lambda = 550\text{ nm}$ )且つ膜厚が10～200 nmであることが好ましい。

【0020】(高屈折率層) 本発明の透明積層フィルムでは、基材上に設ける透明積層膜(反射防止膜)の構成要素として高屈折率層5を利用することができ、前述した低屈折率層である酸化物薄膜と合わせて用いることにより、それぞれの屈折率の違いにより光の反射を効率よく防止することができる。この高屈折率層の透明積層膜中に占める位置は、特に限定するものではないが、低屈折率層と高屈折率層とは互いに接觸している方が効率よく光の反射を防止することができ、低屈折率層の下に設けることが好ましい。

【0021】高屈折率層として用いることが可能な薄膜としては、可視光域で透明性を有し、その屈折率を1.80以上( $\lambda = 550\text{ nm}$ )である薄膜であれば特に限定されるものではない。この高屈折率層としては、具体的には、酸化チタン、ITO(インジウム/スズ酸化物)層、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>層、SnO<sub>2</sub>層、ZrO<sub>2</sub>層、HfO<sub>2</sub>層、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>層、

ZnO層、WO<sub>3</sub>層等を挙げることができ、この中でも特に酸化チタンまたは高抵抗を示すITO層を用いることが好ましい。高屈折率層の形成方法は、プラズマCVD法、蒸着法、もしくはスパッタリング法等により形成でき、高屈折率層の膜厚は5～300nm程度であり、10～150nmの範囲が好ましい。その膜厚が少なすぎると、屈折率の異なる層と積層させて反射防止効果がほとんど期待できなくなり、また膜厚が多すぎると、層の圧力により基材変形や層剥がれの発生する場合があり好ましくない。

【0022】(ハードコート層) ハードコート層7は、本発明の透明積層フィルムに強度をもたらすことを目的として形成される。ハードコート層を形成するための材料は、プラスティックフィルム基材と同様に可視光域で透明な材料であって、透明積層フィルムに強度をもたらすことができるものが必要であり、その強度としては、JIS K 5400で示す鉛筆硬度試験で「H」以上の硬度を示すことが好ましい。

【0023】具体的には、熱硬化型樹脂及び/又は電離放射線硬化型樹脂を用いることが好ましく、さらに具体的には、アクリレート系の官能基をもつもの、例えば、比較的低分子量のポリエステル、ポリエーテル、アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン、ポリチオールポリエン系樹脂、多価アルコール等の多官能化合物の(メタ)アクリレート(以下、アクリレートとメタアクリレートとを(メタ)アクリレートと記載する。)等のオリゴマー又はプレポリマー及び反応性の希釀剤であるエチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステレン、ビニルトルエン、N-ビニルビロリドン等の単官能モノマー、並びに多官能モノマー、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリプロピレンジコールジ(メタ)アクリレート、ジェチレンジリコールジ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリートールトリ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリートールヘキサ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等を比較的多量に含むものが使用される。

【0024】更に、上記の電離放射線硬化型樹脂を紫外線硬化型樹脂として使用するときは、これらの中に光重合開始剤として、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、α-アミロキシムエステル、チオキサントン類や、光増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン等を混合して使用することが好ましい。

【0025】上記の電離放射線硬化型樹脂には、一般式RmSi(OR')nで表される反応性有機ケイ素化合物(式中のR、R'は炭素数1～10のアルキル基を表

し、m+n=4であり、そしてm及びnはそれぞれ整数である。)を含ませることもできる。このようなケイ素化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-isoso-プロポキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テトラベンタエトキシシラン、テトラベンタ-isoso-プロポキシシラン、テトラベンタ-n-ブトキシシラン、テトラベンタ-sec-ブトキシシラン、テトラベンタ-tert-ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルブロポキシシラン、ジメチルブトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0026】以上のようなハードコート層の膜厚は、通常1～30μmの範囲であり、その形成方法は、通常のコーティング方法を用いることが可能であり、特に限定されるものではない。ハードコート層の厚みが薄すぎると、その上に形成する各層の硬度を維持できなくなり、また厚すぎると、透明積層フィルム全体のフレキシブルさを低下させ、また、硬化に時間がかかる等、生産効率の低下をまねく。

【0027】(防汚層) 本発明の透明積層フィルムには、最上層に、反射防止フィルムの上面の汚染を防止するための防汚層8を設けてよい。防汚層は、ディスプレイヤパネルの前面に配置した反射防止フィルムにごみや汚れが付着するのを防止し、あるいは付着しても除去しやすくするために形成される。具体的には、反射防止機能を低下させない範囲で、フッ素系界面活性剤等の界面活性剤、フッ素系樹脂を含む塗料、シリコーンオイル等の剥離剤、もしくはワックス等をごく薄く塗布し、余剰分を拭い除去しておく。防汚層は、恒久的な層として形成してもよいが、必要の都度、塗布して形成してもよい。防汚層の厚みは、1～10nm程度が好ましい。その形成方法は、通常のコーティング方法を用いることが可能であり、特に限定されるものではない。

【0028】(透明積層フィルムの製造方法) 本発明における透明積層フィルムの製造方法は、プラスティックフィルムからなる基材上に、透明な酸化物薄膜をプラズマCVD法により形成するもので、プラズマCVD法における反応室に不活性ガスを導入し、原料ガスと混合されたガス全体の気体分子の平均自由行程( $\lambda = kT/\pi p d^2 \sqrt{2}$ )が0.7cm以上5cm以下の条件にて、酸化物薄膜を基材上に設けて、酸化物薄膜の屈折率を1.4～1.55(波長 $\lambda = 550\text{nm}$ )、表面粗さRaを3nm以上、30nm以下にさせる。上記に規定す

る気体分子の平均自由行程 ( $\lambda = kT / \pi p d^2 / 2$ ) の式において、 $\lambda$  が平均自由行程、 $k$  がボルツマン定数、 $T$  が気体の温度、 $p$  が気体の圧力、 $d$  が気体の分子直径（直徑）を表わす。

【0029】この透明積層フィルムの製造方法である一つの実施形態として、図7を用いて、説明する。まず、ウェッブ状の被転写体（基材）2が巻き出し部10より巻き出されて、真空容器12中のプラズマCVDの反応室13に導入される。この反応容器12の全体は、真空ポンプ14により排気される。また、同時に反応室13には、ガス導入口15より規定流量の酸化物薄膜のケイ素化合物等の原料をガス化したガスと酸素ガスとヘリウム、ネオン、アルゴン等の酸化物薄膜の原料ガスに対して不活性であるガスが供給され、反応室13の内部は、常に一定圧力のこれらの混合ガスで満たされている。

【0030】次に、基材巻き出し部10より巻き出され、反応室13に導入された被転写体2は、反転ロール16を経て、成膜用ドラム18に巻き付き、成膜用ドラム18の回転と同期しながら反転ロール17の方向に送られていく。この時、成膜用ドラム18は、温度コントロールが可能であり、この時、被転写体2の表面温度と成膜用ドラム18の表面温度はほぼ等しい。したがって、プラズマCVD時に酸化物薄膜が堆積する被転写体2の表面温度、すなわちプラズマCVDの成膜温度を任意にコントロールできる。この例においては、プラズマCVDにより酸化物薄膜3を被転写体2上に成膜する場合の成膜温度を、その時の成膜用ドラム18の表面温度により表示する。上記被転写体2の表面温度、つまりプラズマCVDの成膜温度は、-10～150°Cの範囲内の温度に制御することが望ましい。

【0031】電極19と成膜用ドラム18との間には、電源20によりRF電圧が印加される。このとき、電源の周波数は、ラジオ波に限らず、直流からマイクロ波まで適当な周波数を使用することも可能である。そして、電極19と成膜用ドラム18の間にRF電圧を印加することにより、この両電極の周辺にプラズマ21が発生する。そして、このプラズマ21中で酸化物薄膜のケイ素化合物等の原料ガスと酸素ガスとが不活性ガスと混合された状態で反応し、ケイ素化合物等の原料が成膜用ドラム18に巻き付いた被転写体2上に堆積して、酸化物薄膜3が形成される。その後、酸化物薄膜3が表面に形成された被転写体2は、反転ロール17を経て、基材巻き取り部11で巻き取られる。

【0032】被転写体（プラスティックフィルム基材）上に、酸化物薄膜が形成される際に、反応室において、原料ガスと酸素が結合して、酸化シリコン薄膜が微粒子化しやすいが、本発明では反応室に不活性ガスを導入しているため、不活性ガスが原料ガスと酸素ガスとの反応における混合ガスの均一性を向上させ、結果として放電電圧を安定させ、酸化物薄膜の微粒子化を防止すること

ができる。かつその際には、原料ガス、酸素ガス、不活性ガスの混合ガスにおける各割合を調整する等して、反応室のガス全体の気体分子の平均自由行程 ( $\lambda = kT / \pi p d^2 / 2$ ) を0.7cm以上5cm以下の範囲に収めることで、基材上に、屈折率が1.4～1.55（波長 $\lambda = 550\text{nm}$ ）、表面粗さRaが3nm以上、30nm以下である酸化物薄膜が容易に形成することができる。

【0033】上記のように、プラズマ21により原料ガスと酸素ガスとが、不活性ガスの存在下で化学反応して生成した酸化物が、成膜用ドラム18により適切な温度に冷却された被転写体2上に堆積して、酸化物薄膜を形成するので、被転写体2が高温にさらされ、伸び、変形、カール等することなく、酸化物薄膜3の形成が可能である。さらに、上記のプラズマCVD法においては、材料ガス流量・圧力、放電条件、被転写体2の送りスピードのコントロールにより、形成される酸化物薄膜3の屈折率、膜厚等を広範囲でコントロールしうるため、材料を変更することなく、所望の光学特性の膜を得ることができる。本発明に用いられるプラズマCVD装置9としては、被転写体の温度制御が可能なものであれば特に限定されるものでなく、電源周波数やプラズマ生成方式においても特に制限はない。

【0034】酸化物薄膜の原料は、液体気化器で蒸発されて原料ガスの状態で反応室に導入される。反応室内には、酸素ガス及び不活性ガスも導入される。この酸素ガスは、原料ガスと反応して酸化物薄膜を生成するための反応ガスとしての役割を担っている。さらに、不活性ガスは原料ガスと酸素ガスとの反応における混合ガスの均一性を向上させ、結果として放電電圧を安定させ、酸化物薄膜の微粒子化を防止する。酸素ガスと原料ガスの流量比（酸素ガス/原料ガス）は、0.5～1.0であることが望ましい。酸素ガスの比率がこの範囲より小さいと、屈折率が低い酸化物薄膜を得ることが困難となる。また酸素ガスの流量比が大きいと、酸化物薄膜の微粒子が発生しやすくなる。反応室に導入する不活性ガスとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴン等のガスが挙げられ、酸化物薄膜の原料ガスとの活性の無いものである。不活性ガスと酸素ガスの流量比（不活性ガス/酸素ガス）は、0.05～0.7程度であることが望ましい。不活性ガスの比率がこの範囲より小さいと、不活性ガスによる混合ガスの均一性を向上させ、放電電圧を安定させ、酸化物薄膜の微粒子化を防止する機能が不十分となる。また、不活性ガスの流量比が大きいと、相対的に酸素ガス濃度が低下し、原料ガスと酸素ガスとの反応性が低下し、CVD薄膜が形成しにくくなる。

【0035】反応室内の好適な圧力は、1 Torr以下である。圧力が1 Torrより大きくなると、形成された酸化物薄膜の機械的強度の低下という問題が生じるからである。また、原料ガスの分圧は、10<sup>-1</sup> Torr以上

下であることが好ましい。原料ガスの分圧が  $10^{-1}$  Torr より大きくなると、反応室内で酸化物薄膜の原料が液化するという問題が生じる。成膜用ドラムは、温度コントロールが可能なので、プラズマCVD時に酸化物薄膜が堆積する被転写体の表面温度、すなわちプラズマCVDの成膜温度を任意にコントロールできる。この成膜温度は、 $-10 \sim 150^{\circ}\text{C}$  の温度で行なうことが好ましい。この温度が  $-10^{\circ}\text{C}$  より低くなると、形成される酸化物薄膜の屈折率が低下するので好ましくない。また、成膜温度が  $150^{\circ}\text{C}$  を超えると、本発明で使用可能な基材のプラスティックフィルムの熱変形温度より高くなってしまうための成膜時の伸び、変形、カール等の問題を生じ好ましくない。さらに、反射防止フィルムとしても、わずかうねり、変形、伸びも許されない高品質を要求される場合や、基材のプラスティックフィルムが  $10 \mu\text{m}$  未満と薄く熱による伸び変形を受け易い場合は、 $-10^{\circ}\text{C}$  からプラスティックフィルムの  $T_g$  以下の温度で酸化物薄膜のプラズマCVD成膜を行なうことが特に望ましい。

【0036】上記図7に示す例では、成膜用ドラムに被転写体を密着させ、この成膜用ドラムの温度を制御することにより、被転写体の温度制御を行なっていたが、これに限定されるものでなく、プラズマCVDによる膜が形成される際の被転写体の温度が制御できる方法であれば、例えば、反応室内の雰囲気温度を制御することにより被転写体の温度制御を行なう方法や、予め被転写体を所定の温度とした後反応室内に送入する方法等、特に限定されるものではない。本発明の透明積層フィルムは、\*

#### <成膜条件>

印加電力

HMD SO (原料ガス)

酸素ガス流量

ヘリウムガス流量

成膜用ドラム表面温度 (成膜温度)

【0039】上記のガス流量単位  $\text{scm}$  は、standard cubic liter per minuteのことである。以上の条件でポリエチレンテレフタートフィルム上に形成した酸化物薄膜である酸化シリコ※

#### <酸化物薄膜測定結果>

膜厚

成膜速度

屈折率 ( $\lambda = 550 \text{ nm}$ )

表面粗さ Ra

【0041】

#### <酸化物薄膜測定に使用した装置>

膜厚測定 エリブソメーター

型番 UVISEL™ メーカー JOBIN YVON

屈折率測定 エリブソメーター

型番 UVISEL™ メーカー JOBIN YVON

表面粗さ測定 ナノピクス

\*上記に説明したプラズマCVD法にて低屈折率層である酸化物薄膜を形成するが、予め基材上にハードコート層をコーティング等で形成しておくことができ、また基材上にその他の層として中屈折率層や高屈折率層を必要に応じて、プラズマCVD法、蒸着法、もしくはスパッタリング法等により形成する。さらに、透明積層フィルムの最表面には防汚層をコーティング等で形成することができる。

【0037】  
 10 【実施例】本発明を実施例により更に詳細に説明する。  
 (実施例1) 図7の装置を使用して、基材のプラスティックフィルムである厚さ  $7.5 \mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタート (PET) フィルム上に酸化シリコン層である酸化物薄膜を形成した。原料ガスとしては、液体気化器を用いて  $150^{\circ}\text{C}$  で気化させた HMD SO を用い、酸素ガスとヘリウムガスを混合して原料ガス導入口より反応室内に導入した。HMD SO、酸素ガス、ヘリウムガスの各々の流量は下記のようにして、反応室内のガス全体の気体分子の平均自由行程 ( $\lambda = kT/\pi p d^2/2$ ) が  $0.7 \text{ cm}$  以上  $5 \text{ cm}$  以下の条件にした。具体的には、ガス全体の気体分子の平均自由行程は  $3 \text{ cm}$  であった。今回使用した図7のプラズマCVD装置は容量結合型で、高周波電源として  $13.56 \text{ MHz}$  のRF電源を用いた。また、連続成膜時の基材のプラスティックフィルムの送り速度は、 $1 \text{ m}/\text{min}$  である。その他の条件は、以下に記す。

【0038】

※薄膜の膜厚、屈折率、表面粗さ等の各種測定結果を以下に示す。  
 【0040】

膜厚	240 nm
成膜速度	240 nm · m/min
屈折率 ( $\lambda = 550 \text{ nm}$ )	1.45
表面粗さ Ra	10 nm

※薄膜の膜厚、屈折率、表面粗さ等の各種測定結果を以下に示す。

【0041】

【0042】以上に示したプラズマCVD法による酸化物薄膜の測定結果の如く、成膜温度30°Cにおいて、屈折率1.45の均質な膜が微粒子化することなく、成膜速度240 nm·m/m inで、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に形成できた。また、ポリエチレンテレフタレートフィルムは、わずかな伸び、変形もなく、良好な状態であった。

【0043】(実施例2)図7の装置を使用して、基材のプラスティックフィルムである厚さ75 μmのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に酸化シリコン層である酸化物薄膜を形成した。原料ガスとして\*

## &lt;成膜条件&gt;

印加電力 1.0 kW  
HMD SO (原料ガス)  
酸素ガス流量 1 s 1 m  
アルゴンガス流量 1 s 1 m  
成膜用ドラム表面温度 (成膜温度)

【0045】上記のガス流量単位sccmは、standard cubic liter per minuteのことである。以上の条件でポリエチレンテレフタレートフィルム上に形成した酸化物薄膜である酸化シリコン層

## &lt;酸化物薄膜測定結果&gt;

膜厚 220 nm  
成膜速度 220 nm·m/min  
屈折率 ( $\lambda = 550$  nm) 1.46  
表面粗さ Ra 10 nm

【0047】

## &lt;酸化物薄膜測定に使用した装置&gt;

膜厚測定 エリブソメーター  
型番 UVISEL™ メーカー JOBIN YVON  
屈折率測定 エリブソメーター  
型番 UVISEL™ メーカー JOBIN YVON  
表面粗さ測定 ナノピクス  
メーカー セイコーインスツルメンツ

【0048】以上に示したプラズマCVD法による酸化物薄膜の測定結果の如く、成膜温度30°Cにおいて、屈折率1.46の均質な膜が微粒子化することなく、成膜速度220 nm·m/m inで、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に形成できた。また、ポリエチレンテレフタレートフィルムは、わずかな伸び、変形もなく、良好な状態であった。

【0049】(実施例3)下記のプラスティックフィルム基材上にハードコート層、中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層を形成し、透明積層フィルム、すなわち反射防止フィルムを作成した。各層の形成条件は以下の通りである。

【0050】<プラスティックフィルム>  
トリアセチルセルロース 厚さ80 μm

【0051】<ハードコート層>

\*は、液体気化器を用いて150°Cで気化させたHMD SOを用い、酸素ガスとアルゴンガスを混合して原料ガス導入口より反応室内に導入した。HMD SO、酸素ガス、アルゴンガスの各々の流量は下記のようにして、反応室内のガス全体の気体分子の平均自由行程 ( $\lambda = kT/\pi p d^2/2$ ) が0.7 cm以上5 cm以下の条件にした。具体的には、ガス全体の気体分子の平均自由行程は4 cmであった。また、連続成膜時の基材のプラスティックフィルムの送り速度は、1 m/m inである。その他の条件は、以下に記す。

【0044】

印加電力 1.0 kW  
HMD SO (原料ガス)  
酸素ガス流量 1 s 1 m  
アルゴンガス流量 1 s 1 m  
成膜用ドラム表面温度 (成膜温度) 0.4 s 1 m  
30°C

※シングルの膜厚、屈折率、表面粗さ等の各種測定結果を以20 下に示す。

【0046】

膜厚 220 nm  
成膜速度 220 nm·m/min  
屈折率 1.46  
表面粗さ Ra 10 nm

紫外線硬化型樹脂 PET-D31(大日精化工業(株)製)を、成膜温度30°Cで成膜して、成膜温度30°Cで塗工により形成した。

【0052】&lt;中屈折率層&gt;

炭素含有酸化シリコン層をプラズマCVD法により形成した。

屈折率が1.55~1.8(波長 $\lambda = 550$  nm)。

【0053】&lt;高屈折率層&gt;

スパッタリングによりITO層を形成した。

屈折率が1.85(波長 $\lambda = 550$  nm)。

【0054】<低屈折率層>酸化シリコン層を実施例1の酸化物薄膜の形成と同様に、プラズマCVD法で形成した。

【0055】上記条件で形成した透明積層フィルムは、プラスティックフィルムのわずかな伸び、変形も無かった。上記条件で作成した透明積層フィルムの反射分光特性を図8、9に示す。図8より、人間が感知しやすい550nm近傍での反射率が低く、反射防止効果が良好であった。この時の視感度反射率は0.3%と反射防止フィルムとして十分な値を示した。また、図9より、人間が感知しやすい550nm近傍での透過率が高く、目視において白濁はみられなかった。

【0056】分光反射率及び透過率は、以下の装置で測定した。

#### 分光反射率測定 分光光度計

型番 UV-3100PC メーカー 島津製作所

【0057】なお、上記の実施例において形成された積層膜の膜厚は、各層の光学特性を考慮して視感度反射率が最小になるように設定した。例えば、実施例3に示す高屈折率層や低屈折率層においては、各層を形成する際にフィルム送り速度の調整により所望の膜厚を得ている。

【0058】

【発明の効果】本発明の透明積層フィルムは、プラスティックフィルムからなる基材上に、透明な酸化物薄膜をプラズマCVD法により形成する際に、プラズマCVD法における反応室に不活性ガスを導入し、原料ガスと混合されたガス全体の気体分子の平均自由行程 ( $\lambda = kT/\pi p d^2 \sqrt{2}$ ) が0.7cm以上5cm以下の条件にすることで、不活性ガスが原料ガスと酸素ガスとの反応における混合ガスの均一性を向上させ、結果として放電電圧を安定させ、酸化物薄膜の微粒子化を防止することができた。これにより、基材上に均一であり、安定した低屈折率を有する酸化物薄膜を形成でき、高屈折率層と積層させて、外光反射を十分に低減した反射防止機能を備えた透明積層フィルム、つまり反射防止フィルムを安定した品質を維持して、製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の透明積層フィルムである一つの実施形態を示す概略図である。

\*【図2】本発明の透明積層フィルムである他の実施形態を示す概略図である。

【図3】本発明の透明積層フィルムである他の実施形態を示す概略図である。

【図4】本発明の透明積層フィルムである他の実施形態を示す概略図である。

【図5】本発明の透明積層フィルムである他の実施形態を示す概略図である。

【図6】本発明の透明積層フィルムである他の実施形態を示す概略図である。

【図7】プラズマCVD装置の概略図である。

【図8】実施例3の反射分光特性

【図9】実施例3の透過分光特性

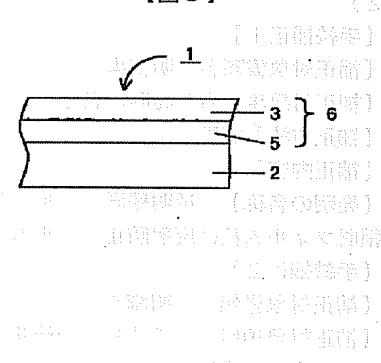
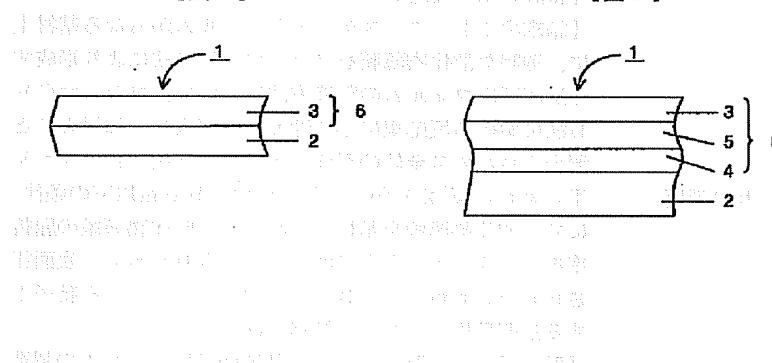
#### 【符号の説明】

1	透明積層フィルム
2	プラスティックフィルム基材
3	透明な酸化物薄膜
4	酸化シリコン層
5	高屈折率層
6	反射防止膜または透明積層膜
7	ハードコート層
8	防汚層
9	プラズマCVD装置
10	基材巻き出し部
11	基材巻き取り部
12	真空容器
13	反応室
14	真空ポンプ
15	ガス導入口
16	反転ロール
17	反転ロール
18	成膜用ドラム
19	電極
20	電源
21	プラズマ

【図1】

【図2】

【図3】





方法により、プラスティックフィルム基材上に、透明な酸化物薄膜を設けたことを特徴とする透明積層フィルム。

【請求項3】 基材上に屈折率が1.55～1.8（波長 $\lambda = 550\text{ nm}$ ）且つ膜厚が10～200nmである酸化シリコン層、屈折率が1.8以上（波長 $\lambda = 550\text{ nm}$ ）である高屈折率層、請求項2に記載する酸化物薄膜をこの順に積層したことを特徴とする透明積層フィルム。

【請求項4】 基材上に、高屈折率層、屈折率が1.4～1.55（波長 $\lambda = 550\text{ nm}$ ）且つ膜厚が10～200nmである請求項2に記載する酸化物薄膜の順に積層した、或いは基材上に、上記高屈折率層、酸化物薄膜、高屈折率層、酸化物薄膜をこの順に積層したことを特徴とする透明積層フィルム。

【請求項5】 基材と、該基材上に設けた層、すなわち反射防止膜との間にハードコート層が形成されていることを特徴とする請求項2～4のいずれか一つに記載する透明積層フィルム。

【請求項6】 前記透明積層フィルムの反射防止膜の最表面に防汚層が形成されていることを特徴とする請求項1～5のいずれか一つに記載する透明積層フィルム。

【請求項7】 前記基材が一軸または二軸延伸ポリエチルフィルム、或いはトリアセチルセルロースフィルムであることを特徴とする請求項1～6のいずれか一つに記載する透明積層フィルム。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか一つに記載する透明積層フィルムが反射防止フィルムであることを特徴とする反射防止フィルム。

【手続補正3】

\* 【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】したがって、本発明は、上記の課題を解決すべく、プラスティックフィルムからなる基材上に、酸化シリコン層をプラズマCVD法により形成する際に、酸化シリコン層の微粒子化を防止して、均一であり、安定した屈折率を有する酸化シリコン薄膜を形成できる透明積層フィルムの製造方法とそれにより得られる透明積層フィルム及び反射防止フィルムを提供することを目的としたものである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】請求項5として、前記請求項2～4のいずれか一つに記載する基材と、該基材上に設けた層、すなわち反射防止膜との間にハードコート層が形成されていることを特徴とする。請求項6として、前記請求項1～5のいずれか一つに記載する透明積層フィルムの反射防止膜の最表面に防汚層が形成されていることを特徴とする。さらに、請求項7として、前記請求項1～6のいずれか一つに記載する基材が一軸または二軸延伸ポリエチルフィルム、或いはトリアセチルセルロースフィルムであることを特徴とする。本発明の反射防止フィルムは、請求項8として、請求項1～7のいずれか一つに記載する透明積層フィルムが反射防止フィルムであることを特徴とする。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2K009 AA04 AA05 AA06 AA07 AA15  
 BB24 CC03 CC26 CC42 CC47  
 DD04 DD09 EE05  
 4F100 AA17B AA17D AA20B AJ05A  
 AK01A AK41A AK42 AT00A  
 BA02 BA05 BA07 BA10A  
 BA10B EH66B EJ38A GB41  
 JB14 JK14B JL06B JN01B  
 JN18B JN18C JN18E JN30  
 YY00B  
 4K030 BA01 BA10 BA11 BA17 BA20  
 BA21 BA22 BA40 BA42 BA44  
 BB12 CA07 CA12 FA03

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] In a manufacturing method of a transparent laminated film which forms a transparent oxide film with plasma CVD method on a substrate which consists of a plastic film, A mean free path ( $\lambda = kT/\rho p d^2 \sqrt{2}$ ) of a gas molecule of the whole gas which introduced inactive gas into a reaction chamber in plasma CVD method, and was mixed with material gas on conditions of 0.7 cm or more 5 cm or less. A manufacturing method of a transparent laminated film providing an oxide film on a substrate and 1.4-1.55 (wavelength of  $\lambda = 550$  nm), and surface roughness  $R_a$  being a refractive index of an oxide film not less than 3 nm and 30 nm or less.

[Claim 2] A transparent laminated film characterized by providing a transparent oxide film on a plastic film base with a manufacturing method of a written transparent laminated film at claim 1.

[Claim 3] A transparent laminated film in which a refractive index is characterized by laminating a silicon oxide layer which is 10-200 nm, a high refractive index layer whose refractive index is 1.8 (wavelength of  $\lambda = 550$  nm) or more, and an oxide film indicated at claim 2 at this order by 1.55-1.8 (wavelength of  $\lambda = 550$  nm), and thickness on a substrate.

[Claim 4] On a substrate, a high refractive index layer and a refractive index laminated in order of an oxide film which 1.4-1.55 (wavelength of  $\lambda = 550$  nm), and thickness indicate to claim 2 which is 10-200 nm. Or a transparent laminated film laminating the above-mentioned high refractive index layer, an oxide film, a high refractive index layer, and an oxide film on a substrate at this order.

[Claim 5] A transparent laminated film indicated to any one of the claims 2-4, wherein a hard coat layer is formed between a substrate, and a layer provided on this substrate, i.e., an antireflection film.

[Claim 6] A transparent laminated film indicated to any one of the claims 1-5, wherein a stain-proofing barrier is formed in the outermost surface of an antireflection film of said transparent laminated film.

[Claim 7]A transparent laminated film indicated to any one of the claims 1-6, wherein said substrate is one axis, a biaxially oriented polyester film, or a triacetyl cellulose film.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** In this invention, it is related with the transparent laminated film obtained by the manufacturing method and manufacturing method of the transparent laminated film which forms a silicon oxide layer with plasma CVD method on the substrate which consists of a plastic film.

Therefore, it is related with the acid-resisting film which provided the antireflection film especially on the substrate.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** Transparent substrates, such as glass and a plastic, are used for the various displays used for computers, such as a liquid crystal display, a plasma display, and CRT, a word processor, television, the plotting board, etc., display bodies, such as a meter, and a reflector glass, goggles, and a windowpane. And in order to let those transparent substrates pass and to read a character, a figure, and other information, when light reflects on the surface of a transparent substrate, there is a fault of becoming difficult to read those information.

**[0003]** In order to solve the above-mentioned fault to it now, a substrate and a hard court layer, Preventing reflection of light is performed using the acid-resisting film which comprises the layered product formed by laminating mutually several thin layers from which a refractive index differs by sticking this acid-resisting film on said transparent substrate face. The typical composition of the acid-resisting film is indium oxide tin (it is  $In_2O_3$  which doped tin, and) on a transparent substrate film because of \*\*\*\*\*. A transparent conductive thin film, such as being referred to as ITO, is laminated, and what formed further the low-refractive-index thin film whose refractive index is lower than a transparent conductive thin film, for example, the thin film of  $SiO_2$ , on it for acid resisting is mentioned.

**[0004]**

[Problem(s) to be Solved by the Invention] On a plastic film, if it compares with sputtering process etc. by forming with plasma CVD method when forming a silicon oxide layer (silica layer) with a thin film, the speed of film formation can be improved now by leaps and bounds, and productivity will have increased. However, in the above-mentioned plasma CVD method, in a reaction chamber, when forming a silicon oxide layer on a substrate, material gas (silicon compound) and oxygen join together, and a silicon oxide thin film atomizes, therefore a uniform thin film is not obtained, and there is a problem that a refractive index is not stabilized, either.

[0005] Therefore, when forming a silicon oxide layer with plasma CVD method on the substrate which consists of a plastic film that this invention should solve above-mentioned SUBJECT, atomization of a silicon oxide layer is prevented, It is uniform and aims at providing the manufacturing method of the transparent laminated film which can form the silicon oxide thin film which has the stable refractive index, and the transparent laminated film obtained by that cause.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order that a manufacturing method of a transparent laminated film of this invention may solve above-mentioned SUBJECT, In a manufacturing method of a transparent laminated film which forms a transparent oxide film with plasma CVD method in claim 1 on a substrate which consists of a plastic film, A mean free path ( $\lambda = kT/\rho P d^2 \sqrt{2}$ ) of a gas molecule of the whole gas which introduced inactive gas into a reaction chamber in plasma CVD method, and was mixed with material gas on conditions of 0.7 cm or more 5 cm or less. An oxide film shall be provided on a substrate and 1.4-1.55 (wavelength of  $\lambda = 550$  nm), and surface roughness  $R_a$  shall be a refractive index of an oxide film not less than 3 nm and 30 nm or less. A transparent laminated film of this invention provided a transparent oxide film on a plastic film base with a manufacturing method of a written transparent laminated film as claim 2 at claim 1.

[0007] As claim 3, a refractive index laminated on a substrate an oxide film which 1.55-1.8 (wavelength of  $\lambda = 550$  nm), and thickness indicate to a silicon oxide layer which is 10-200 nm, a high refractive index layer whose refractive index is 1.8 (wavelength of  $\lambda = 550$  nm) or more, and claim 2 in this order. . As claim 4, a high refractive index layer and a refractive index laminated on a substrate in order of an oxide film which 1.4-1.55 (wavelength of  $\lambda = 550$  nm), and thickness indicate to claim 2 which is 10-200 nm. Or on a substrate, the above-mentioned high refractive index layer, an oxide film, a high refractive index layer, and an oxide film were laminated at this order.

[0008] As claim 5, a hard court layer is formed between a substrate indicated to any one of said the claims 2-4, and a layer provided on this substrate, i.e., an antireflection film. A stain-proofing barrier is formed in the outermost surface of an antireflection film of a transparent laminated film indicated to any one of said the claims 1-5 as claim 6. It is characterized by a substrate which even either of said claims 1-6 indicates being one axis, a biaxially oriented polyester film, or a triacetyl cellulose film as claim 7.

[0009]A transparent laminated film obtained by the above-mentioned manufacturing method, When forming a transparent oxide film with plasma CVD method on a substrate which consists of a plastic film, If a mean free path ( $\lambda = kT/\rho P d^2 \sqrt{2}$ ) of a gas molecule of the whole gas which introduced inactive gas into a reaction chamber in plasma CVD method, and was mixed with material gas uses conditions of 0.7 cm or more 5 cm or less, Inactive gas raises the homogeneity of mixed gas in a reaction of material gas and oxygen gas, discharge voltage is stabilized as a result, and atomization of an oxide film can be prevented. By this, it is uniform, an oxide film which has the stable low refractive index can be formed on a substrate, it can be made to be able to laminate with a high refractive index layer, and quality stabilized in a transparent laminated film provided with an acid-resisting function which fully reduced outdoor daylight reflection, i.e., an acid-resisting film, can be maintained and manufactured.

[0010]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, this invention is explained in detail. Drawing 1 shows one embodiment which is the transparent laminated film 1 of this invention, and a refractive index forms the transparent oxide film 3 1.4-1.55 (wavelength of  $\lambda = 550$  nm), and whose surface roughness  $R_a$  are not less than 3 nm and 30 nm or less on the substrate 2 which consists of a plastic film. This oxide film 3 is a low refractive index layer. Drawing 2 shows other embodiments which are the transparent laminated films 1 of this invention, On the substrate 2 which consists of a plastic film, In the silicon oxide layer 4 1.55-1.8 (wavelength of  $\lambda = 550$  nm), and whose thickness a refractive index is 10-200 nm, the high refractive index layer 5 whose refractive index is 1.8 (wavelength of  $\lambda = 550$  nm) or more, and a refractive index, 1.4-1.55 (wavelength of  $\lambda = 550$  nm), and surface roughness  $R_a$  Not less than 3 nm, The oxide film 3 which is 30 nm or less is laminated in this order. The above-mentioned silicon oxide layer 4 is a medium refractive index layer. At drawing 1, although the transparent cascade screen 6 of only the oxide film 3 is formed on the substrate 2, by drawing 2, the transparent cascade screen 6 which consists of the silicon oxide layer 4, the high refractive index layer 5, and the oxide film 3 is formed on the substrate 2.

[0011]In the thin film which constitutes a transparent laminated film, the above-mentioned low refractive index layer, a medium refractive index layer, and a high refractive index layer are distinguished from the difference at the time of comparing the refractive index relatively, and are named. In this invention, a low refractive index layer is a layer with a comparatively low refractive index, and has a refractive index below 1.55 nm. A comparison target is a high layer and a high refractive index layer has a refractive index of 1.8 or more. A medium refractive index layer has a middle refractive index of a low refractive index layer and a high refractive index layer, and has or more 1.55 less than 1.8 refractive index. However, all the refractive indicees of this invention are measured by 550-nm wavelength light. Drawing 3 shows other embodiments which are the transparent laminated films 1 of this invention, The high refractive index layer 5 and a refractive index are what 1.4-1.55 (wavelength of

lambda= 550 nm), and thickness laminated on the substrate 2 which consists of a plastic film in order of the oxide film 3 which is 10-200 nm, On the substrate 2, the transparent cascade screen (antireflection film) 6 which consists of the high refractive index layer 5 and the oxide film 3 is formed.

[0012]Drawing 4 shows other embodiments which are the transparent laminated films 1 of this invention, on the substrate 2 which consists of a plastic film, it is what laminated the high refractive index layer 5, the oxide film 3, the high refractive index layer 5, and the oxide film 3, and repeats the unit of the high refractive index layer 5 and the oxide film 3 twice, and forms it. In this case, the transparent cascade screen (antireflection film) 6 which consists of the high refractive index layer 5, the oxide film 3, the high refractive index layer 5, and four layers of the oxide film 3 is formed on the substrate 2.

[0013]Drawing 5 is the composition which formed the hard court layer 7, the high refractive index layer 5, and the oxide film 3 one by one on the substrate 2 which shows other embodiments which are the transparent laminated films 1 of this invention, and consists of a plastic film, In other words, it is the transparent laminated film 1 which formed the antireflection film 6 which consists of the high refractive index layer 5 and the oxide film 3 via the hard court layer 7 on the substrate 2. Drawing 6 is what formed the silicon oxide layer 4, the high refractive index layer 5, the oxide film 3, and the stain-proofing barrier 8 one by one on the substrate 2 which shows other embodiments which are the transparent laminated films 1 of this invention, and consists of a plastic film, On the substrate 2, the silicon oxide layer 4, the high refractive index layer 5, and the antireflection film 6 and the stain-proofing barrier 8 that consist of the oxide film 3 are provided one by one.

[0014]First, each class which constitutes the transparent laminated film of this invention is explained.

(Substrate) Although a plastic film is used and transparency is required for the substrate 2 of the transparent laminated film of this invention, For example, a triacetyl cellulose film, a diacetyl cellulose film, An acetate-butylate cellulose film, a polyether sulphone film, A poly acrylic film, a polyurethane system film, polyester film, A polycarbonate film, a polysulfone film, a polyether film, a trimethyl pentene film, a polyether ketone film, an acrylonitrile film, a methacrylonitrile film, etc. are mentioned. A water-white film can use it more preferably. Especially, one axis or a biaxially oriented polyester film is excellent in transparency and heat resistance, and is used suitably, and triacetyl cellulose is also suitably used at a point without optical anisotropy. As for the thickness of a plastic film, a thing (6 micrometers - about 188 micrometers) is usually used suitably.

[0015](Oxide film) The transparent laminated film of this invention, Having formed the transparent oxide film 3 with plasma CVD method on the substrate which consists of a plastic film, that refractive index is [ 1.4-1.55 (wavelength of lambda= 550 nm), and surface roughness Ra of this oxide film ] not less than 3 nm and 30 nm or less. Therefore, this oxide film is a low refractive index layer, and material gas (silicon compound) and oxygen join together in the case of the film formation by plasma CVD method, and it controls and forms

the point which an oxide film tends to atomize. As material gas for forming silica membrane in this invention, Silang, a disilane, hexamethyl disiloxane (HMDSO), tetramethyl disiloxane (TMDSO), Methyl trimetoxysilane (MTMOS), methylsilane, dimethylsilane, It is possible to use Si system compounds, such as trimethylsilane, diethylsilane, a propylsilane, phenylsilane, a tetramethoxy silane, octamethylcyclotetrasiloxane, and a tetraethoxysilane. Although the formation method of an oxide film is mentioned later, what can be used as an oxide film can mention a silicon oxide layer, a magnesium fluoride layer, an acid silicon fluoride layer, etc. The oxide film can also use the cascade screen concerned as an oxide film by considering it as lamination which comes out further and a certain necessity does not necessarily have, either, and laminates several different layers and is set to 1.4-1.55 in a refractive index as a whole.

[0016]As for the oxide film used by this invention, it is preferred to use a silicon oxide layer for the following reasons. It is because it is comparatively easy, and the productivity of a silicon oxide layer setting the refractive index to 1.4-1.55 is good and it can form the thin film which was excellent in moisture resistance and heat resistance and whose refractive index was stable also on the conditions by plasma CVD method. The presentation of a silicon oxide layer does not need to be SiO<sub>x</sub> simply, and may be a silicon oxide layer (SiO<sub>x</sub>Cy) containing carbon. Thus, it is because it can perform still more easily adjusting a refractive index to the range of desired by making a silicon oxide layer contain carbon.

[0017]The thickness of an oxide film is about 10-1000 nm, and its range of 10-200 nm is preferred. If make it laminate with the layer which differs in a refractive index when there is too little the thickness, it becomes impossible to demonstrate the acid-resisting effect and there is too much thickness, substrate modification and layer peeling may be generated with the pressure of a layer, and it is not desirable. Usually, when using the transparent laminated film of this invention as an acid-resisting film, it is desirable to make the above-mentioned oxide film into the top layer, and to have a different layer from the refractive index of the oxide film and composition made to laminate.

[0018](Silicon oxide layer) On a substrate, as a medium refractive index layer, the silicon oxide layer 4 can be used for the transparent laminated film of this invention, and it can form an antireflection film combining a high refractive index layer and a low refractive index layer. However, laminating on a substrate in order of this silicon oxide layer, a high refractive index layer, and a low refractive index layer can prevent reflection of light efficiently, and it is preferred. As this silicon oxide layer, a silicon oxide layer with few impurities, a carbon content silicon oxide layer, aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiN and SiON, the thing that distributed the particles of ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and ZnO<sub>2</sub> to the silicon oxide layer, etc. can be mentioned. The silicon oxide layer can also make the cascade screen concerned into a silicon oxide layer by considering it as lamination which comes out further and a certain necessity does not necessarily have, either, and laminates several different layers and is set to 1.5-1.8 in a refractive index as a whole.

[0019]The formation method of a silicon oxide layer can be formed by plasma CVD method, vacuum deposition, or sputtering process, the thickness of a silicon oxide layer is about 10-1000 nm, and its range of 10-200 nm is preferred. If make it laminate with the layer which differs in a refractive index when there is too little the thickness, it becomes impossible for the acid-resisting effect to almost expect and there is too much thickness, substrate modification and layer peeling may be generated with the pressure of a layer, and it is not desirable. As for the silicon oxide layer of the medium refractive index layer used by this invention, it is preferred that a refractive index is [ 1.55-1.8 (wavelength of lambda= 550 nm), and thickness ] 10-200 nm.

[0020](High refractive index layer) In the transparent laminated film of this invention. The high refractive index layer 5 can be used as a component of a transparent cascade screen (antireflection film) established on a substrate, and reflection of light can be efficiently prevented by the difference in each refractive index by using together with the oxide film which is the low refractive index layer mentioned above. As for a low refractive index layer and a high refractive index layer, although the position in particular occupied in the transparent cascade screen of this high refractive index layer is not limited, it is preferred to be able to prevent reflection of light more efficient [ it / to be mutually in contact ], and to provide under a low refractive index layer.

[0021]As a thin film which can be used as a high refractive index layer, it has transparency in a light region, and the refractive index will not be limited, especially if it is a thin film which is 1.80 (lambda= 550 nm) or more. As this high refractive index layer, specifically Titanium oxide, an ITO (indium / tin oxidation thing) layer, A  $Y_2O_3$  layer, an  $In_2O_3$  layer, an  $Si_3N_4$  layer, It is preferred to use the ITO layer which can mention a  $SnO_2$  layer, a  $ZrO_2$  layer, a  $HfO_2$  layer, a  $Sb_2O_3$  layer, a  $Ta_2O_5$  layer, a  $ZnO$  layer, a  $WO_3$  layer, etc., and shows titanium oxide or high resistance also especially in this. The formation method of a high refractive index layer can be formed by plasma CVD method, vacuum deposition, or sputtering process, the thickness of a high refractive index layer is about 5-300 nm, and its range of 10-150 nm is preferred. If make it laminate with the layer which differs in a refractive index when there is too little the thickness, it becomes impossible for the acid-resisting effect to almost expect and there is too much thickness, substrate modification and layer peeling may be generated with the pressure of a layer, and it is not desirable.

[0022](Hard court layer) The hard court layer 7 is formed for the purpose of giving intensity to the transparent laminated film of this invention. The material for forming a hard court layer is a material transparent in a light region like a plastic film base, What can give intensity is required for a transparent laminated film, and it is preferred that the hardness more than "H" is shown as the intensity by the pencil hardness test shown by JIS K5400.

[0023]Using heat-hardened type resin and/or ionizing radiation curing type resin desirable still more specifically specifically, a thing with the functional group of an acrylate system -- for example, -- comparatively -- polyester of low molecular weight. Polyether, acrylic resin,

an epoxy resin, polyurethane, an alkyd resin, Spiro acetal resin, polybutadiene, polythiol polyene system resin, The ethyl (meta) acrylate which is oligomer, such as acrylate (meta) (acrylate and methacrylate are hereafter indicated to be acrylate (meta).) of multifunctional compounds, such as polyhydric alcohol, or a prepolymer, and a reactant diluent, Ethylhexyl (meta) acrylate, styrene, vinyltoluene, Monofunctional monomers, such as N-vinyl pyrrolidone, and polyfunctional monomer, For example, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, hexanediol (meta) acrylate, Tori propyleneglycol di(meth) acrylate, diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, penta ERIS RITORUTORI (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, 1,6-hexanediol di(metha)acrylate, What contains neopentyl glycol di (metha)acrylate etc. comparatively so much is used.

[0024]When using the above-mentioned ionizing radiation curing type resin as ultraviolet curing type resin, In these, as a photopolymerization initiator, for example Acetophenones and benzophenones. It is preferred MIHIRA benzoyl benzoate, alpha-amylomaize Qeshm ester, thioxan tons, and to mix and use n-butylamine, triethylamine, tri-n-butyl phosphine, etc. as a photosensitizer.

[0025]The reactive organosilicon compound (R in a formula and R' express the alkyl group of the carbon numbers 1-10, and it is  $m+n=4$ , and m and n are integers, respectively.) expressed with general formula  $RmSi(OR')$  n can also be included in the above-mentioned ionizing radiation curing type resin. As such a silicon compound, for example A tetramethoxy silane, A tetraethoxysilane, tetra-iso-propoxysilane, tetra-n-propoxysilane, Tetra-n-butoxysilane, tetra-sec-butoxysilane, tetra-tert-butoxysilane, A tetra pentaethoxy silane, tetrapenta- iso-propoxysilane, Tetrapenta- n-propoxysilane, tetrapenta- n-butoxysilane, Tetrapenta- sec-butoxysilane, tetrapenta- tert-butoxysilane, Methyl trimetoxysilane, methyl triethoxysilane, a methyl tripropoxy silane, MECHIRUTORI butoxysilane, dimethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, a dimethylethoxy silane, dimethyl methoxysilane, dimethyl propoxysilane, dimethyl butoxysilane, methyl dimethoxysilane, and methyl diethoxysilane -- it passes and KISHIRU trimethoxysilane etc. are mentioned.

[0026]The range of the thickness of the above hard court layers is usually 1-30 micrometers, and the formation method can use the usual coating method, and is not limited in particular. When it becomes impossible to maintain the hardness of each class which will be formed on it if the thickness of a hard court layer is too thin and is too thick, the flexibility of the whole transparent laminated film is reduced, and that hardening takes time etc. imitates decline in productive efficiency, and it is \*\*.

[0027](Stain-proofing barrier) The stain-proofing barrier 8 for preventing contamination of the upper surface of an acid-resisting film to the top layer may be formed in the transparent laminated film of this invention. Even if it prevents or adheres that garbage and dirt adhere to the acid-resisting film arranged in the front face of a display panel, a stain-proofing barrier is formed in order to make it easy to remove. It is a range in which an acid-resisting function is not reduced, and removers, such as surface-active agents, such as a

fluorochemical surfactant, a paint containing fluororesin, and silicone oil, or a wax is applied very thinly, and, specifically, a part for a surplus is wiped and removed. Although it may form as a lasting layer, a stain-proofing barrier may be applied and formed whenever it is necessity. As for the thickness of a stain-proofing barrier, about 1-10 nm is preferred. The formation method can use the usual coating method, and is not limited in particular.

[0028](Manufacturing method of a transparent laminated film) The manufacturing method of the transparent laminated film in this invention, It is what forms a transparent oxide film with plasma CVD method on the substrate which consists of a plastic film, The mean free path ( $\lambda = kT/\pi p d^2 \sqrt{2}$ ) of the gas molecule of the whole gas which introduced inactive gas into the reaction chamber in plasma CVD method, and was mixed with material gas on conditions of 0.7 cm or more 5 cm or less. An oxide film shall be provided on a substrate and 1.4-1.55 (wavelength of  $\lambda = 550$  nm), and surface roughness Ra shall be the refractive index of an oxide film not less than 3 nm and 30 nm or less. In the formula of the mean free path ( $\lambda = kT/\pi p d^2 \sqrt{2}$ ) of the gas molecule specified above, in a mean free path and k, a Boltzmann constant and T express a gaseous temperature, p expresses a gaseous pressure, and d expresses [  $\lambda$  ] a gaseous molecular diameter (diameter).

[0029]It explains using drawing 7 as one embodiment which is a manufacturing method of this transparent laminated film. First, the Webb-like transferred object (substrate) 2 begins to wind, and it begins to be wound from the part 10, and is introduced into the reaction chamber 13 of the plasma CVD in the vacuum housing 12. This whole reaction vessel 12 is exhausted by the vacuum pump 14. The gas, oxygen gas, and helium which gasified raw materials, such as a silicon compound of the oxide film of a regulation flow, from the gas inlet 15 in the reaction chamber 13 simultaneously, The gas which is inertness is supplied to the material gas of oxide films, such as neon and argon, and the inside of the reaction chamber 13 is always filled with these mixed gas of the constant pressure.

[0030]Next, through the reversal roll 16, the transferred object 2 which began to be rolled from substrate volume \*\*\*\*\* 10, and was introduced into the reaction chamber 13 coils around the drum 18 for membrane formation, and it is sent towards the reversal roll 17, synchronizing with rotation of the drum 18 for membrane formation. At this time, a temperature control is possible for the drum 18 for membrane formation, and the skin temperature of the transferred object 2 and its skin temperature of the drum 18 for membrane formation are almost equal at this time. Therefore, the skin temperature of the transferred object 2 which an oxide film deposits at the time of plasma CVD, i.e., the forming temperature of plasma CVD, is arbitrarily controllable. In this example, the forming temperature in the case of forming the oxide film 3 on the transferred object 2 by plasma CVD is displayed with the skin temperature of the drum 18 for membrane formation at that time. As for the skin temperature of the above-mentioned transferred object 2, i.e., the forming temperature of plasma CVD, it is desirable to control to a temperature of -10-150 \*\* within the limits.

[0031]Between the electrode 19 and the drum 18 for membrane formation, RF voltage is impressed by the power supply 20. Not only a radiofrequency wave but at this time, the frequency of a power supply can use frequency suitable from a direct current to microwave. And the plasma 21 occurs around these two electrodes by impressing RF voltage between the electrode 19 and the drum 18 for membrane formation. And it reacts, where material gas and oxygen gas, such as a silicon compound of an oxide film, are mixed with inactive gas in this plasma 21, and it deposits on the transferred object 2 in which raw materials, such as a silicon compound, coiled around the drum 18 for membrane formation, and the oxide film 3 is formed. Then, the transferred object 2 in which the oxide film 3 was formed in the surface is rolled round in the substrate rolling-up part 11 through the reversal roll 17.

[0032]Since material gas and oxygen join together and it is easy to atomize a silicon oxide thin film in a reaction chamber, when an oxide film is formed on a transferred object (plastic film base), but inactive gas is introduced into the reaction chamber in this invention, Inactive gas raises the homogeneity of the mixed gas in the reaction of material gas and oxygen gas, discharge voltage is stabilized as a result, and atomization of an oxide film can be prevented. And in that case, each rate in the mixed gas of material gas, oxygen gas, and inactive gas is adjusted, By storing in the range of 0.7 cm or more 5 cm or less, the mean free path ( $\lambda = kT/\rho \pi d^2/2$ ) of the gas molecule of the whole gas in a reaction chamber. On a substrate, the oxide film 1.4-1.55 (wavelength of  $\lambda = 550$  nm), and whose surface roughness  $R_a$  a refractive index is not less than 3 nm and 30 nm or less can form easily.

[0033]As mentioned above, since the generated oxide in which material gas and oxygen gas carried out the chemical reaction under existence of inactive gas by the plasma 21 accumulates on the transferred object 2 cooled by suitable temperature on the drum 18 for membrane formation and forms an oxide film, Formation of the oxide film 3 is possible, without being exposed to an elevated temperature and extended, and changing and the transferred object 2 curling. In the above-mentioned plasma CVD method, The film of a desired optical property can be obtained without changing material, since it is wide range and the refractive index of the oxide film 3 formed, thickness, etc. can be controlled by control of delivery SUPITO of a material gas mass flow and a pressure, a discharging condition, and the transferred object 2. As the plasma CVD device 9 used for this invention, especially if the temperature control of a transferred object is possible, it is not limited, and there is no restriction in particular also in power supply frequency or a plasma production method.

[0034]The raw material of an oxide film evaporates with a fluid vaporizer, and is introduced into a reaction chamber in the state of material gas. Oxygen gas and inactive gas are also introduced in a reaction chamber. This oxygen gas is bearing a role of reactant gas for reacting to material gas and generating an oxide film. Inactive gas raises the homogeneity of the mixed gas in the reaction of material gas and oxygen gas, stabilizes discharge voltage as a result, and prevents atomization of an oxide film. As for the flow rate (oxygen

gas/material gas) of oxygen gas and material gas, it is desirable that it is 0.5-10. If the ratio of oxygen gas is smaller than this range, it will become difficult to obtain an oxide film with a low refractive index. If the flow rate of oxygen gas is large, it will become easy to generate the particles of an oxide film. As inactive gas introduced into a reaction chamber, gas, such as helium, neon, and argon, is mentioned and there is no activity with the material gas of an oxide film. As for the flow rate (inactive gas/oxygen gas) of inactive gas and oxygen gas, it is desirable that it is 0.05 to about 0.7. If the ratio of inactive gas is smaller than this range, the homogeneity of the mixed gas by inactive gas will be raised, discharge voltage will be stabilized, and functioning [ prevent atomization of an oxide film ] will become insufficient. If the flow rate of inactive gas is large, oxygen concentration will fall relatively, the reactivity of material gas and oxygen gas will fall, and it will become difficult to form a CVD film.

[0035]The suitable pressure in a reaction chamber is 1 or less Torr. It is because the problem of the fall of the mechanical strength of the formed oxide film will arise if a pressure becomes larger than 1Torr. As for the partial pressure of material gas, it is preferred that it is below  $10^{-1}$  Torr. If the partial pressure of material gas becomes larger than  $10^{-1}$  Torr, the problem that the raw material of an oxide film liquefies in a reaction chamber will arise. Since a temperature control is possible for the drum for membrane formation, it can control arbitrarily the skin temperature of the transferred object which an oxide film deposits at the time of plasma CVD, i.e., the forming temperature of plasma CVD. As for this forming temperature, it is preferred to carry out at -10-150 \*\* temperature. If this temperature becomes lower than -10 \*\*, since the refractive index of the oxide film formed will fall, it is not desirable. If forming temperature exceeds 150 \*\*, problems, such as elongation at the time of the membrane formation for becoming higher than the heat deflection temperature of the plastic film of an usable substrate by this invention, modification, and curl, are produced, and it is not desirable. The case where the high quality slight also as an acid-resisting film which it surges and is not allowed modification and elongation, either is required, When the plastic film of a substrate tends to receive the elongation deformation by heat thinly with less than 10 micrometers, especially the thing for which plasma-CVD membrane formation of an oxide film is performed at the temperature below Tg of a plastic film from -10 \*\* is desirable.

[0036]Although temperature control of the transferred object was performed by sticking a transferred object to the drum for membrane formation, and controlling the temperature of this drum for membrane formation by the example shown in above-mentioned drawing 7, If it is the method of controlling the temperature of the transferred object at the time of not being limited to this and the film by plasma CVD being formed, For example, it is limited [ method / of feeding in a reaction chamber, after making a transferred object into a predetermined temperature beforehand / neither / the method of performing temperature control of a transferred object by controlling the ambient temperature in a reaction chamber, nor ] in particular. Although the transparent laminated film of this invention forms the oxide film which is a low refractive index layer with the plasma CVD method explained above, A hard

court layer can be beforehand formed by coating etc. on a substrate, and a medium refractive index layer and a high refractive index layer are formed by plasma CVD method, vacuum deposition, or sputtering process if needed as other layers on a substrate. A stain-proofing barrier can be formed in the outermost surface of a transparent laminated film by coating etc.

[0037]

[Example]An example explains this invention still in detail.

(Example 1) The device of drawing 7 was used and the oxide film which is a silicon oxide layer was formed on the polyethylene terephthalate (PET) film with a thickness of 75 micrometers which is a plastic film of a substrate. Using HMDSO made to evaporate at 150 \*\*, using a fluid vaporizer as material gas, gaseous helium was mixed with oxygen gas and it introduced in the reaction chamber from the material gas feed port. The mean free path ( $\lambda = kT/\pi \rho d^2$ ) of the gas molecule of the whole gas in a reaction chamber made the flows of HMDSO, oxygen gas, and gaseous helium as follows conditions of 0.7 cm or more 5 cm or less. Specifically, the mean free path of the gas molecule of the whole gas was 3 cm. The plasma CVD device of drawing 7 used this time is a capacitive coupling type, and used 13.56-MHz RF power as an RF generator. The feed rate of the plastic film of the substrate at the time of continuation membrane formation is 1 m/min. Other conditions are described below.

[0038]

<Film formation condition> applied power 2kW HMDSO (material gas) 1slm gaseous oxygen flow rate 1slm gaseous helium flow 30 \*\* drum skin temperature for 0.4slm membrane formation (forming temperature)[0039]The above-mentioned gas mass flow unit sccm is standard cubic liter per minute. Various measurement results, such as thickness of the silicon oxide thin film which is an oxide film formed on the polyethylene terephthalate film on condition of above, a refractive index, and surface roughness, are shown below.

[0040]

<Oxide film measurement result> thickness 240-nm membrane formation speed 240 nm-m/min refractive-index ( $\lambda = 550$  nm) 1.45 surface-roughness Ra 10nm[0041]

<Device used for oxide film measurement> thickness measurement . Ellipsometer part number UVISEL<sup>TM</sup> maker JOBIN YVON refractometry Ellipsometer part number UVISEL<sup>TM</sup> maker JOBIN YVON surface roughness measurement Nano pix maker Seiko Instruments [0042]It has formed on the polyethylene terephthalate film by membrane formation speed 240 nm-m/min, without the homogeneous film of the refractive index 1.45 atomizing at the forming temperature of 30 \*\* like the measurement result of the oxide film by the plasma CVD method shown above. The polyethylene terephthalate film did not have slight elongation and modification, either, and was in the good state.

[0043](Example 2) The device of drawing 7 was used and the oxide film which is a silicon oxide layer was formed on the polyethylene terephthalate (PET) film with a thickness of 75

micrometers which is a plastic film of a substrate. Using HMDSO made to evaporate at 150 \*\*, using a fluid vaporizer as material gas, oxygen gas and argon gas were mixed and it introduced in the reaction chamber from the material gas feed port. The mean free path ( $\lambda = kT/\rho \pi d^2/2$ ) of the gas molecule of the whole gas in a reaction chamber made the flows of HMDSO, oxygen gas, and argon gas as follows conditions of 0.7 cm or more 5 cm or less. Specifically, the mean free path of the gas molecule of the whole gas was 4 cm. The feed rate of the plastic film of the substrate at the time of continuation membrane formation is 1 m/min. Other conditions are described below.

[0044]

<Film formation condition> applied power 1.0kW HMDSO (material gas) 1slm gaseous oxygen flow rate 1slm argon gas flow 30 \*\* drum skin temperature for 0.4slm membrane formation (forming temperature)[0045]The above-mentioned gas mass flow unit sccm is standard cubic liter per minute. Various measurement results, such as thickness of the silicon oxide thin film which is an oxide film formed on the polyethylene terephthalate film on condition of above, a refractive index, and surface roughness, are shown below.

[0046]

<Oxide film measurement result> thickness 220-nm membrane formation speed 220 nm-m/min refractive-index ( $\lambda = 550$  nm) 1.46 surface-roughness Ra 10nm[0047]

<Device used for oxide film measurement> thickness measurement . Ellipsometer part number UVISEL<sup>TM</sup> maker JOBIN YVON refractometry Ellipsometer part number UVISEL<sup>TM</sup> maker JOBIN YVON surface roughness measurement Nano pix maker Seiko Instruments [0048]It has formed on the polyethylene terephthalate film by membrane formation speed 220 nm-m/min, without the homogeneous film of the refractive index 1.46 atomizing at the forming temperature of 30 \*\* like the measurement result of the oxide film by the plasma CVD method shown above. The polyethylene terephthalate film did not have slight elongation and modification, either, and was in the good state.

[0049](Example 3) The hard court layer, the medium refractive index layer, the high refractive index layer, and the low refractive index layer were formed on the following plastic film base, and the transparent laminated film, i.e., an acid-resisting film, was created. The formation conditions of each class are as follows.

[0050]<Plastic film> triacetyl cellulose 80 micrometers in thickness [0051]<Hard court layer> ultraviolet-curing-type-resin PET-D31 (made by Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. Co., Ltd.)

It formed by coating.

Ultraviolet curing condition 480mJ thickness 6 micrometers [0052]The <medium refractive index layer> carbon content silicon oxide layer was formed with plasma CVD method.

Refractive indices are 1.55-1.8 (wavelength of  $\lambda = 550$  nm).

[0053]The ITO layer was formed by <high refractive index layer> sputtering.

A refractive index is 1.85 (wavelength of  $\lambda = 550$  nm).

[0054]The <low refractive index layer> silicon oxide layer was formed with plasma CVD method like formation of the oxide film of Example 1.

[0055]The transparent laminated film formed on the above-mentioned conditions did not have elongation with a slight plastic film, and modification, either. The reflective spectral characteristic of the transparent laminated film created on the above-mentioned conditions is shown in drawing 8 and 9. The reflectance in about 550 nm which human being tends to detect was low, and the acid-resisting effect was better than drawing 8. The spectral-luminous-efficacy reflectance at this time showed value sufficient as 0.3% and an acid-resisting film. The transmissivity in about 550 nm which human being tends to detect was higher than drawing 9, and nebula was not seen in viewing.

[0056]A spectral reflectance and transmissivity were measured with a following device. Spectral-reflectance measurement Spectrophotometer part number UV-3100PC Maker Shimadzu [0057]The thickness of the cascade screen formed in the above-mentioned example was set up so that spectral-luminous-efficacy reflectance might become the minimum in consideration of the optical property of each class. For example, in the high refractive index layer and low refractive index layer which are shown in Example 3, when forming each class, desired thickness has been obtained by adjustment of film advance speed.

[0058]

[Effect of the Invention]The transparent laminated film of this invention on the substrate which consists of a plastic film, Inactive gas is introduced into the reaction chamber in plasma CVD method when forming a transparent oxide film with plasma CVD method, Because the mean free path ( $\lambda = kT/\rho p d^2 \sqrt{2}$ ) of the gas molecule of the whole gas mixed with material gas uses conditions of 0.7 cm or more 5 cm or less. Inactive gas raised the homogeneity of the mixed gas in the reaction of material gas and oxygen gas, discharge voltage was stabilized as a result, and atomization of the oxide film was able to be prevented. By this, it is uniform, the oxide film which has the stable low refractive index can be formed on a substrate, it can be made to be able to laminate with a high refractive index layer, and the quality stabilized in the transparent laminated film provided with the acid-resisting function which fully reduced outdoor daylight reflection, i.e., an acid-resisting film, can be maintained and manufactured.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

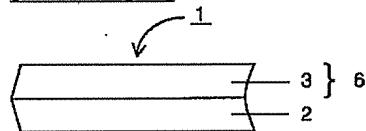
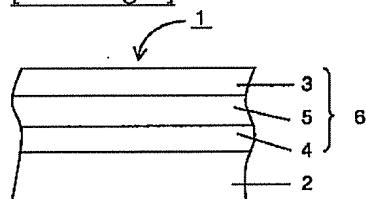
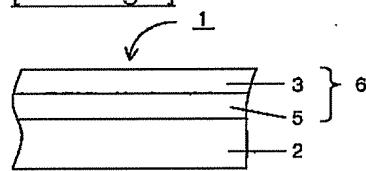
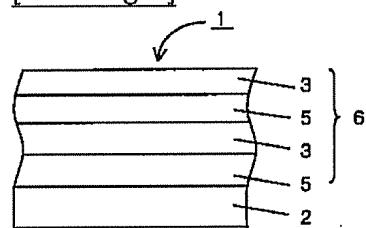
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

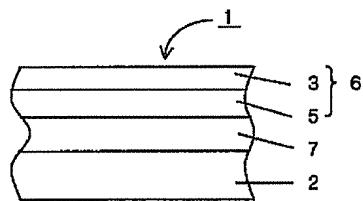
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

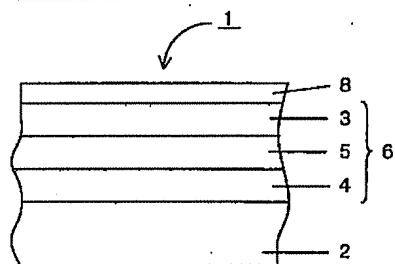
**DRAWINGS**

---

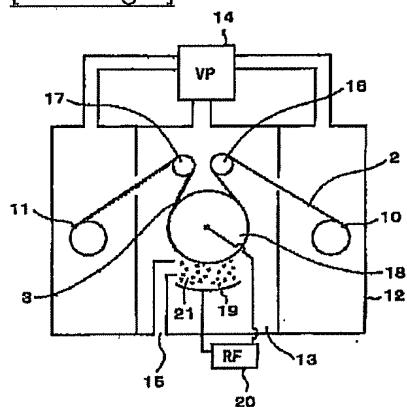
**[Drawing 1]****[Drawing 2]****[Drawing 3]****[Drawing 4]****[Drawing 5]**



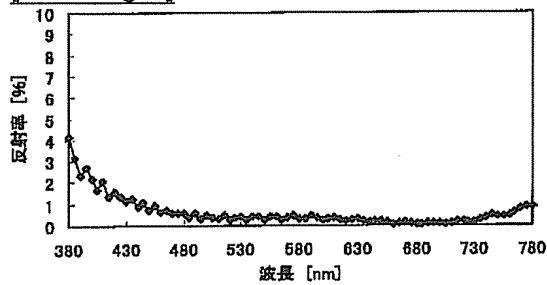
[Drawing 6]



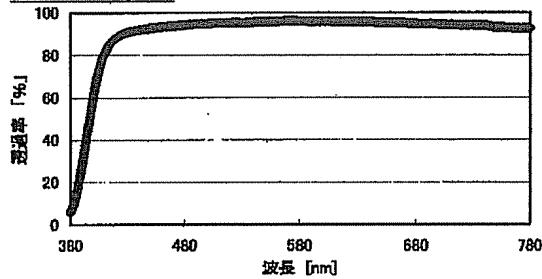
[Drawing 7]



[Drawing 8]



[Drawing 9]



---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**WRITTEN AMENDMENT**

---

----- [Written amendment]

[Filing date] March 12, Heisei 15 (2003.3.12)

[Amendment 1]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] The name of an invention

[Method of Amendment] Change

[Proposed Amendment]

[Title of the Invention] A manufacturing method, a transparent laminated film, and an acid-resistant film of a transparent laminated film

[Amendment 2]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] Claim

[Method of Amendment] Change

[Proposed Amendment]

[Claim(s)]

[Claim 1] In a manufacturing method of a transparent laminated film which forms a transparent oxide film with plasma CVD method on a substrate which consists of a plastic film, A mean free path ( $\lambda = kT/\rho \pi d^2/2$ ) of a gas molecule of the whole gas which introduced inactive gas into a reaction chamber in plasma CVD method, and was mixed with material gas on conditions of 0.7 cm or more 5 cm or less. A manufacturing method of a transparent laminated film providing an oxide film on a substrate and 1.4-1.55 (wavelength of  $\lambda = 550$  nm), and surface roughness  $R_a$  being a refractive index of an oxide film not less than 3 nm and 30 nm or less.

[Claim 2] A transparent laminated film characterized by providing a transparent oxide film on a plastic film base with a manufacturing method of a written transparent laminated film at claim 1.

[Claim 3]A transparent laminated film in which a refractive index is characterized by laminating a silicon oxide layer which is 10-200 nm, a high refractive index layer whose refractive index is 1.8 (wavelength of lambda= 550 nm) or more, and an oxide film indicated at claim 2 at this order by 1.55-1.8 (wavelength of lambda= 550 nm), and thickness on a substrate.

[Claim 4]. On a substrate, a high refractive index layer and a refractive index laminated in order of an oxide film which 1.4-1.55 (wavelength of lambda= 550 nm), and thickness indicate to claim 2 which is 10-200 nm. Or a transparent laminated film laminating the above-mentioned high refractive index layer, an oxide film, a high refractive index layer, and an oxide film on a substrate at this order.

[Claim 5]A transparent laminated film indicated to any one of the claims 2-4, wherein a hard court layer is formed between a substrate, and a layer provided on this substrate, i.e., an antireflection film.

[Claim 6]A transparent laminated film indicated to any one of the claims 1-5, wherein a stain-proofing barrier is formed in the outermost surface of an antireflection film of said transparent laminated film.

[Claim 7]A transparent laminated film indicated to any one of the claims 1-6, wherein said substrate is one axis, a biaxially oriented polyester film, or a triacetyl cellulose film.

[Claim 8]An acid-resisting film, wherein a transparent laminated film indicated to any one of the claims 1-7 is an acid-resisting film.

[The amendment 3]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]0005

[Method of Amendment]Change

[Proposed Amendment]

[0005]Therefore, when forming a silicon oxide layer with plasma CVD method on the substrate which consists of a plastic film that this invention should solve above-mentioned SUBJECT, atomization of a silicon oxide layer is prevented, It is uniform and aims at providing the manufacturing method of the transparent laminated film which can form the silicon oxide thin film which has the stable refractive index, the transparent laminated film obtained by that cause, and an acid-resisting film.

[Amendment 4]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]0008

[Method of Amendment]Change

[Proposed Amendment]

[0008]As claim 5, the hard court layer is formed between the substrate indicated to any one of said the claims 2-4, and the layer provided on this substrate, i.e., antireflection film. The stain-proofing barrier is formed in the outermost surface of the antireflection film of the transparent laminated film indicated to any one of said the claims 1-5 as claim 6. It is

characterized by the substrate which even either of said claims 1-6 indicates being one axis, a biaxially oriented polyester film, or a triacetyl cellulose film as claim 7. The acid-resisting film of this invention is characterized by the transparent laminated film indicated to any one of the claims 1-7 being an acid-resisting film as claim 8.

---

[Translation done.]